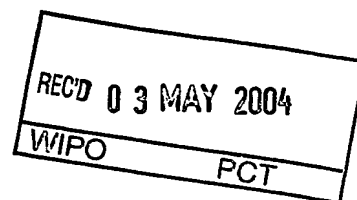


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EP04/3103

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 14 761.6

Anmeldetag: 31. März 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Als Katalysator für die Hydrocyanierung
von olefinisch ungesättigten Verbindungen
geeignetes System

IPC: B 01 J, C 07 B, C 07 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Januar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Klostermeyer

Patentansprüche

1. Als Katalysator für die Hydrocyanierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignetes System, enthaltend

a) Ni(0)

b) Ni(0) als Ligand komplexierende, dreibindigen Phosphor enthaltende Verbindung,

c) eine Lewis-Säure

und

d) eine Verbindung der Formel $M R_n$

wobei

M: Al oder Ti

R: gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkoxyreste, wobei mehrere Alkoxyreste untereinander verbrückt sein können, zusätzlich im Falle von $M = Al$ R gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkylreste, wobei mehrere Alkylreste untereinander verbrückt sein können oder ein oder mehrere Alkylreste mit einem oder mehreren der oben genannten Alkoxyresten verbrückt sein können

n: Wertigkeit von M

darstellen.

2. System nach Anspruch 1, wobei R im Falle eines Alkoxyrestes für Methoxy, Ethoxy, 1-Propoxy, 2-Propoxy, 1-n-Butoxy, 2-n-Butoxy, 1-i-Butoxy oder 2-i-Butoxy steht.

3. System nach Anspruch 1, wobei R im Falle eines Alkylrestes für Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-n-Butyl, 2-n-Butyl, 1-i-Butyl oder 2-i-Butyl steht.

4. System nach Anspruch 1 oder 2, wobei Verbindung d) ein Titantetraalkoxylat darstellt.

2

5. System nach Anspruch 1 oder 2, wobei Verbindung d) ein Aluminiumtrialkoxylat darstellt.
- 5 6. System nach Anspruch 1 oder 3, wobei Verbindung d) ein Trialkylaluminium darstellt.
7. System nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei die Reste R in Verbindung d) gleich sind.
- 10 8. Verfahren zur Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung in Gegenwart eines Ni(0) enthaltenden Katalysatorsystems, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ni(0) enthaltenden Katalysatorsystem ein System gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 einsetzt.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die olefinisch ungesättigte Verbindung eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-\text{CN}$, $-\text{COOR}^1$, $-\text{CONR}^2\text{R}^3$
- 20 mit R^1 , R^2 , R^3 : unabhängig voneinander, im Falle von R^2 und R^3 gleich oder unterschiedlich, H oder Alkyl,
- enthält.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei man als olefinisch ungesättigte Verbindung eine Verbindung der Formel $(\text{C}_4\text{H}_7)\text{-X}$ mit X: funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-\text{CN}$, $-\text{COOR}^1$, $-\text{CONR}^2\text{R}^3$
- 30 mit R^1 , R^2 , R^3 : unabhängig voneinander, im Falle von R^2 und R^3 gleich oder unterschiedlich, H oder Alkyl,
- einsetzt.
- 35 11. Verfahren nach Anspruch 8, wobei man als olefinisch ungesättigte Verbindung ein lineares Pentennitril einsetzt.
12. Verfahren nach 8, wobei man als olefinisch ungesättigte Verbindung 3-Pentennitril oder 4-Pentennitril einsetzt.

Als Katalysator für die Hydrocyanierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignetes System

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein als Katalysator für die Hydrocyanierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignetes System, enthaltend

a) Ni(0)

10

b) Ni(0) als Ligand komplexierende, dreibindigen Phosphor enthaltende Verbindung,

c) eine Lewis-Säure

15

und

d) eine Verbindung der Formel $M R_n$

20 wobei

M: Al oder Ti

25

R: gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkoxyreste, wobei mehrere Alkoxyreste untereinander verbrückt sein können, zusätzlich im Falle von $M = Al$ R gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkylreste, wobei mehrere Alkylreste untereinander verbrückt sein können oder ein oder mehrere Alkylreste mit einem oder mehreren der oben genannten Alkoxyresten verbrückt sein können

30

n: Wertigkeit von M

darstellen.

35

Weiterhin betrifft sie ein Verfahren zur Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung in Gegenwart eines solchen Systems.

40

Verfahren zur Hydrocyanierung eines olefinisch ungesättigten Nitrils, insbesondere die Herstellung von Adipodinitril durch Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung wie 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butenitril, Z-2-Methyl-2-butenitril, 2-Methyl-3-butenitril oder deren Gemische, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend eine

Lewis-Säure und eine Komplexverbindung enthaltend eine als Ligand geeignete phosphorhaltige Verbindung wie eine monodentate, vorzugsweise multidentate, insbesondere bidentate Verbindung, deren Koordination mit einem Zentralatom über ein Phosphoratom erfolgt, das als Phosphin, Phosphit, Phosphonit oder Phosphinit oder deren
5 Gemische vorliegen kann, und ein Zentralatom, vorzugsweise Nickel, Kobalt oder Palladium, insbesondere Nickel, besonders bevorzugt in Form von Nickel(0), sind bekannt, beispielsweise aus US 3,496,217, US 3,496,218, US 4,705,881, US 4,774,353, US 4,874,884, US 5,773,637, US 6,127,567, US 6,171,996 B1 und US 6,380,421 B1.

10 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein als Katalysator für die Hydrocyanierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignetes System bereitzustellen, das eine gegenüber den bekannten Systemen verbesserte Raum-Zeit-Ausbeute an Produkt der Hydrocyanierung aufweist.

15 Demgemäß wurde das eingangs definierte System sowie ein Verfahren zur Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung in Gegenwart eines solchen Systems gefunden.

20 Die Herstellung von Ni(0) enthaltenden Katalysatorsystemen ist an sich bekannt und kann für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nach an sich bekannten Verfahren erfolgen.

25 Weiterhin enthält das System zusätzlich eine als Ligand für Ni(0) geeignete Verbindung, die mindestens ein dreibindiges Phosphoratom aufweist, oder ein Gemisch solcher Verbindungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann als solche als Ligand geeignete Verbindung eine solche der Formel



eingesetzt werden.

35 Unter dieser Verbindung wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

X^1 , X^2 , X^3 können unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung darstellen.

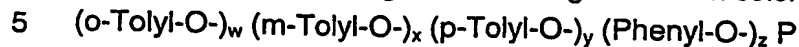
3

Falls alle der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Einzelbindungen stehen, so stellt Verbindung (I) ein Phosphin der Formel $P(R^1 R^2 R^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

- 5 Falls zwei der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Einzelbindungen stehen und eine für Sauerstoff, so stellt Verbindung (I) ein Phosphinit der Formel $P(OR^1)(R^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(OR^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(R^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.
- 10 Falls eine der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für eine Einzelbindung steht und zwei für Sauerstoff, so stellt Verbindung (I) ein Phosphonit der Formel $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$ oder $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform sollten alle der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Sauerstoff stehen, so daß Verbindung (I) vorteilhaft ein Phosphit der Formel $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen darstellt.
- 20 Erfindungsgemäß stehen R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander für gleiche oder unterschiedliche organische Reste.
- 25 Als R^1 , R^2 und R^3 kommen unabhängig voneinander Alkylreste, vorteilhaft mit 1 bis 10 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Aryl-Gruppen, wie Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, oder Hydrocarbyl, vorteilhaft mit 1 bis 20 C-Atomen, wie 1,1'-Biphenol, 1,1'-Binaphthol in Betracht.
- 30 Die Gruppen R^1 , R^2 und R^3 können miteinander direkt, also nicht allein über das zentrale Phosphor-Atom, verbunden sein. Vorzugsweise sind die Gruppen R^1 , R^2 und R^3 nicht miteinander direkt verbunden.
- 35 In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als Gruppen R^1 , R^2 und R^3 Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl und p-Tolyl in Betracht.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R^1 , R^2 und R^3 Phenyl-Gruppen sein.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R^1 , R^2 und R^3 o-Tolyl-Gruppen sein.

Als besonders bevorzugte Verbindungen können solche der Formel



mit w, x, y, z eine natürliche Zahl

mit $w + x + y + z = 3$ und

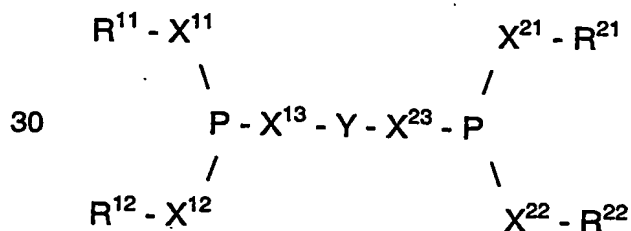
w, z kleiner gleich 2

eingesetzt werden, wie $(p\text{-Tolyl-O})(\text{Phenyl})_2\text{P}$, $(m\text{-Tolyl-O})(\text{Phenyl})_2\text{P}$, $(o\text{-Tolyl-O})(\text{Phenyl})_2\text{P}$, $(p\text{-Tolyl-O})_2(\text{Phenyl})\text{P}$, $(m\text{-Tolyl-O})_2(\text{Phenyl})\text{P}$, $(o\text{-Tolyl-O})_2(\text{Phenyl})\text{P}$, $(m\text{-Tolyl-O})(p\text{-Tolyl-O})(\text{Phenyl})\text{P}$, $(o\text{-Tolyl-O})(p\text{-Tolyl-O})(\text{Phenyl})\text{P}$, $(o\text{-Tolyl-O})(m\text{-Tolyl-O})(\text{Phenyl})\text{P}$, $(p\text{-Tolyl-O})_3\text{P}$, $(m\text{-Tolyl-O})(p\text{-Tolyl-O})_2\text{P}$, $(o\text{-Tolyl-O})(p\text{-Tolyl-O})_2\text{P}$, $(m\text{-Tolyl-O})_2(p\text{-Tolyl-O})\text{P}$, $(o\text{-Tolyl-O})_2(p\text{-Tolyl-O})\text{P}$, $(o\text{-Tolyl-O})(m\text{-Tolyl-O})(p\text{-Tolyl-O})\text{P}$, $(m\text{-Tolyl-O})_3\text{P}$, $(o\text{-Tolyl-O})(m\text{-Tolyl-O})_2\text{P}$, $(o\text{-Tolyl-O})_2(m\text{-Tolyl-O})\text{P}$ oder Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden.

So können beispielsweise Gemische enthaltend $(m\text{-Tolyl-O})_3\text{P}$, $(m\text{-Tolyl-O})_2(p\text{-Tolyl-O})\text{P}$, $(m\text{-Tolyl-O})(p\text{-Tolyl-O})_2\text{P}$ und $(p\text{-Tolyl-O})_3\text{P}$ durch Umsetzung eines Gemisches enthaltend m-Kresol und p-Kresol, insbesondere im Molverhältnis 2:1, wie es bei der destillativen Aufarbeitung von Erdöl anfällt, mit einem Phosphortrihalogenid, wie Phosphortrichlorid, erhalten werden.

Solche Verbindungen und deren Herstellung sind an sich bekannt.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können als für $\text{Ni}(0)$ als Ligand geeignete Verbindung solche der Formel



mit

35

5

$X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$
 R^{11}, R^{12}

R^{21}, R^{22}

Y

unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung
 unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche,
 einzelne oder verbrückte organische Reste
 unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche,
 einzelne oder verbrückte organische Reste,
 Brückengruppe

eingesetzt werden.

- 10 Unter einer solchen Verbindung wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform können $X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$ Sauerstoff darstellen. In einem solchen Fall ist die Brückengruppe Y mit Phosphit-Gruppen verknüpft.

- 20 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{11} und X^{12} Sauerstoff und X^{13} eine Einzelbindung oder X^{11} und X^{13} Sauerstoff und X^{12} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{11}, X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können X^{21}, X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{21} und X^{22} Sauerstoff und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21} und X^{23} Sauerstoff und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{23} Sauerstoff und X^{21} und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{21} Sauerstoff und X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{21}, X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinites oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

- 30 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{13} Sauerstoff und X^{11} und X^{12} eine Einzelbindung oder X^{11} Sauerstoff und X^{12} und X^{13} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{11}, X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphinites ist. In einem solchen Fall können X^{21}, X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{23} Sauerstoff und X^{21} und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{21} Sauerstoff und X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21}, X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{21}, X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphinites oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphinites, sein kann.

- 40 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{11}, X^{12} und X^{13} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{11}, X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphins ist. In einem solchen Fall können X^{21}, X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{21}, X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{21}, X^{22} und X^{23}

umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphins, sein kann.

5 Als Brückengruppe Y kommen vorteilhaft substituierte, beispielsweise mit C₁-C₄-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte, Arylgruppen in Betracht, vorzugsweise solche mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im aromatischen System, insbesondere Pyrocatechol, Bis(phenol) oder Bis(naphthol).

10 Die Reste R¹¹ und R¹² können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R¹¹ und R¹² Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

15 Die Reste R²¹ und R²² können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R²¹ und R²² Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

20 Die Reste R¹¹ und R¹² können einzeln oder verbrückt sein.
25 Die Reste R²¹ und R²² können einzeln oder verbrückt sein.
Die Reste R¹¹, R¹², R²¹ und R²² können alle einzeln, zwei verbrückt und zwei einzeln oder alle vier verbrückt sein in der beschriebenen Art.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,723,641 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV und V in Betracht.

35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,696 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI und VII, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 31 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

40 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,821,378 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 73 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,695 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 6 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,981,772 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII und XIV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 66 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,127,567 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzte Verbindungen in Betracht.

15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,020,516 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 33 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,959,135 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 13 eingesetzte Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,847,191 genannten Verbindungen der Formel I, II und III in Betracht.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,523,453 genannten Verbindungen, insbesondere die dort in Formel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21 dargestellten Verbindungen, in Betracht.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 01/14392 genannten Verbindungen, vorzugsweise die dort in Formel V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, XXIII dargestellten Verbindungen, in Betracht.

35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 98/27054 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/13983 genannten Verbindungen in Betracht.

40 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/64155 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Offenlegungsschrift DE 10038037 genannten Verbindungen in Betracht.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Offenlegungsschrift DE 10046025 genannten Verbindungen in Betracht.

Solche Verbindungen und deren Herstellung sind an sich bekannt.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann ein Gemisch einer oder mehrerer der vorgenannten als Ligand für Ni(0) geeigneten Verbindungen, die ein Phosphoratom enthalten, und einer oder mehrer als Ligand für Ni(0) geeigneten Verbindungen, die zwei Phosphoratome enthalten, eingesetzt werden.

15 Hierbei kann insbesondere das Verhältnis der ersten Komponente zu der zweiten Komponente im Bereich von 4/1 bis 1/1 mol/mol liegen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der internationalen Patentanmeldung PCT/EP02/07888 genannten Ni(0) und solche Gemische enthaltenden Systeme in Betracht.

20

Weiterhin enthält das System eine Lewis-Säure durchgeführt werden.

25 Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Lewis-Säure eine einzelne Lewis-Säure, wie auch ein Gemisch aus mehreren, wie zwei, drei oder vier Lewis-Säuren, verstanden.

30 Als Lewis-Säure kommen dabei anorganische oder organische Metall-Verbindungen in Betracht, in denen das Kation ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Bor, Aluminium, Yttrium, Zirkonium, Niob, Molybdän, Cadmium, Rhenium und Zinn. Beispiele umfassen ZnBr_2 , ZnI_2 , ZnCl_2 , ZnSO_4 , CuCl_2 , CuCl , $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$, CoCl_2 , CoI_2 , FeI_2 , FeCl_3 , FeCl_2 , $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$, $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$, TiCl_4 , TiCl_3 , $\text{CITi}(\text{O}-i\text{-Propyl})_3$, MnCl_2 , ScCl_3 , AlCl_3 , $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{AlCl}_2$, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{AlCl}_2$, ReCl_5 , ZrCl_4 , NbCl_5 , VCl_3 , CrCl_2 , MoCl_5 , YCl_3 , CdCl_2 , LaCl_3 , $\text{Er}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$, SmCl_3 , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, TaCl_5 , wie sie beispielsweise in US 6,127,567, US 6,171,996 und US 6,380,421 beschrieben sind. Weiterhin kommen in Betracht Metallsalze, wie ZnCl_2 , CoI_2 und SnCl_2 und organometallische Verbindungen, wie RAlCl_2 , R_2AlCl , $\text{R}_3\text{SnO}_3\text{SCF}_3$ und R_3B , wobei R eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe ist, wie sie beispielsweise in US 3,496,217, US 3,496,218 und US 4,774,353 beschrieben sind. Weiterhin können gemäß

40 US 3,773,809 als Promotor ein Metall in kationischer Form, ausgewählt aus der Grup-

pe bestehend aus Zink, Cadmium, Beryllium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Erbium, Germanium, Zinn, Vanadium, Niob, Scandium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Palladium, Thorium, Eisen und Kobalt, vorzugsweise Zink, Cadmium, Titan, Zinn, Chrom, Eisen, Aluminium und Kobalt, eingesetzt werden, wobei der anionische Teil der Verbindung ausgewählt sein kann aus der Gruppe bestehend aus Halogeniden, wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Jodid, Anionen niedriger Fettsäuren mit von 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, HPO_3^{2-} , H_3PO_2^- , CF_3COO^- , $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OSO}_2^-$ oder SO_4^{2-} . Weiterhin sind aus US 3,773,809 als geeignete Promotoren Borhydride, Organoborhydride und Borsäureester der Formel R_3B und B(OR)_3 , wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Aryl-Radikale mit zwischen 6 und 18 Kohlenstoff-Atomen, mit Alkyl-Gruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoff-Atomen substituierte Aryl-Radikale und mit Cyano-substituierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoff-Atomen substituierte Aryl-Radikale, vorteilhaft Triphenylbor, genannt. Weiterhin können, wie in US 4,874,884 beschrieben, synergistisch wirksame Kombinationen von Lewis-Säuren eingesetzt werden, um die Aktivität des Katalysatorsystems zu erhöhen. Geeignete Promotoren können beispielsweise aus der Gruppe bestehend aus CdCl_2 , FeCl_2 , ZnCl_2 , $\text{B(C}_6\text{H}_5)_3$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$, mit $\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$ ausgewählt werden, wobei für das Verhältnis von Promotor zu Nickel ein Bereich von vorzugsweise etwa 1:16 bis etwa 50:1 genannt ist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff Lewis-Säure auch die in US 3,496,217, US 3,496,218, US 4,774,353, US 4,874,884, US 6,127,567, US 6,171,996 und US 6,380,421 genannten Promotoren.

Als besonders bevorzugte Lewis-Säuren kommen unter den genannten insbesondere Metallsalze, besonders bevorzugt Metallhalogenide, wie Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, insbesondere Chloride, in Betracht, von denen wiederum Zinkchlorid, Eisen-(II)-Chlorid und Eisen-(III)-chlorid besonders bevorzugt sind.

Erfindungsgemäß enthält das System eine Verbindung d) der Formel M R_n

wobei

M: Al oder Ti

R: gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkoxyreste, wobei mehrere Alkoxyreste untereinander verbrückt sein können, zusätzlich im Falle von $\text{M} = \text{Al}$ R gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkylreste, wobei mehrere Alkylreste untereinander verbrückt sein können oder ein oder mehrere Alkylreste mit einem oder mehreren der oben genannten Alkoxyresten verbrückt sein können

n: Wertigkeit von M

darstellen.

5 Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Verbindung d) eine einzelne Verbindung, wie auch ein Gemisch verschiedener solcher Verbindungen verstanden, wobei sich die verschiedenen Verbindungen in der Art von M, der Art von R oder beidem unterscheiden können.

10 Erfindungsgemäß steht M für Aluminium oder Titan, wobei die Wertigkeit n von Aluminium in Verbindung d) vorteilhaft drei und die Wertigkeit n von Titan in Verbindung d) vorteilhaft drei oder vier, insbesondere vier betragen sollte. Unter der Wertigkeit wird im Sinne der Definition von n die Zahl der Reste R an M verstanden, unabhängig von der sich für die jeweilige Struktur $M R_n$ in Verbindung d) errechenbaren Oxidationszahl von M.

15 Für den Fall, dass M für Titan steht, steht R für gleiche oder unterschiedliche, vorzugsweise gleiche, einwertige Alkoxyreste, wobei mehrere Alkoxyreste untereinander verbrückt sein können, vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkoxyreste, wie Methoxy, Ethoxy, 20 1-Propoxy, 2-Propoxy, 1-n-Butoxy, 2-n-Butoxy, 1-i-Butoxy oder 2-i-Butoxy, vorzugsweise $Ti(OMe)_4$, $Ti(OEt)_4$, $Ti(O-i-Pr)_4$, $Ti(O-n-Pr)_4$, insbesondere $Ti(O-i-Pr)_4$

In einer bevorzugten Ausführungsform kann Verbindung d) ein Titantetraalkoxylat, insbesondere $Ti(O-i-Pr)_4$ darstellen.

25 Für den Fall, dass M für Aluminium steht, steht R für gleiche oder unterschiedliche, vorzugsweise gleiche, einwertige Alkoxyreste, wobei mehrere Alkoxyreste untereinander verbrückt sein können, vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkoxyreste, wie Methoxy, Ethoxy, 30 1-Propoxy, 2-Propoxy, 1-n-Butoxy, 2-n-Butoxy, 1-i-Butoxy oder 2-i-Butoxy, vorzugsweise $Al(OMe)_3$, $Al(OEt)_3$, $Al(O-i-Pr)_3$, $Al(O-s-Bu)_3$ insbesondere $Al(O-s-Bu)_3$ oder für gleiche oder unterschiedliche, vorzugsweise gleiche, einwertige Alkylreste, wobei mehrere Alkylreste untereinander verbrückt sein können oder ein oder mehrere Alkylreste mit einem oder mehreren der oben genannten Alkoxyresten verbrückt sein können, vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-n-Butyl, 35 2-n-Butyl, 1-i-Butyl oder 2-i-Butyl, vorzugsweise Me_3Al , Et_3Al , $i-Pr_3Al$, Bu_3Al , insbesondere Et_3Al , oder solchen gemischten Alkoxy-Alkyl-Resten.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann Verbindung d) ein Aluminiumtrialkoxylat, insbesondere $Al(O-s-Bu)_3$ darstellen.

40

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann Verbindung d) ein Trialkylaluminium, insbesondere Et_3Al darstellen.

5 Vorteilhaft kann Verbindung d), bezogen auf Ni, in Mengen von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,01 bis 1,5, insbesondere 0,01 bis 1 mol/mol (Gew/Gew) eingesetzt werden.

Die Herstellung von Katalysatorsystemen, enthaltend die Komponenten a), b) und c) ist an sich bekannt; die Herstellung des erfindungsgemäßen Systems kann entsprechend diesen an sich bekannten Verfahren erfolgen.

10 In Verfahren zur Hydrocyanierung olefinisch ungesättigter Verbindungen in Gegenwart von Ni(0) enthaltenden Katalysatorsystemen können erfindungsgemäß vorteilhaft die vorliegenden Systeme, enthaltend Verbindungen a), b), c) und d) als Ni(0) enthaltenden Katalysatoren eingesetzt werden.

15 Als olefinisch ungesättigte Verbindung wird im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl eine einzelne olefinisch ungesättigte Verbindung, wie auch ein Gemisch solcher olefinisch ungesättigter Verbindungen verstanden.

20 Als olefinisch ungesättigte Verbindung kommen Verbindungen in Betracht, die eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, vorzugsweise eine oder zwei, insbesondere eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweisen. Die olefinisch ungesättigte Verbindung kann vorteilhaft ein verzweigtes oder unverzweigtes Alken, vorzugsweise mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, oder ein Arylalken, wie ein Monoarylalken oder Bisarylalken, vorzugsweise mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alken-Rückgrat, darstellen.

25 Solche olefinisch ungesättigte Verbindungen können unsubstituiert sein.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man eine substituierte olefinisch ungesättigte Verbindung einsetzen, vorzugsweise eine olefinisch ungesättigte Verbindung, die eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-\text{CN}$, $-\text{COOR}^{31}$, $-\text{CONR}^{32}\text{R}^{33}$

35 mit R^{31} , R^{32} , R^{33} : unabhängig voneinander, im Falle von R^{32} und R^{33} gleich oder unterschiedlich, H oder Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-n-Butyl, 2-n-Butyl, 1-i-Butyl oder 2-i-Butyl

enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als substituierte olefinisch ungesättigte Verbindung eine Verbindung der Formel $(C_4H_7)-X$ einsetzen mit X: funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-CN$, $-COOR^{41}$, $-CONR^{42}R^{43}$

5

mit R^{41} , R^{42} , R^{43} : unabhängig voneinander, im Falle von R^{42} und R^{43} gleich oder unterschiedlich, H oder Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-n-Butyl, 2-n-Butyl, 1-i-Butyl oder 2-i-Butyl.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als olefinisch ungesättigte Verbindung ein verzweigtes, vorzugsweise lineares Pentennitril einsetzen, wie 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische.

15

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommt als olefinisch ungesättigte Verbindung 3-Pentennitril, wie 3-cis-Pentennitril oder 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril oder deren Gemische, in Betracht.

20

Solche Pentennitrile können nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise durch Hydrocyanierung von Butadien in Gegenwart von $Ni(0)$ enthaltenden Katalysatoren erhalten werden.

25

Verfahren zur Hydrocyanierung olefinisch ungesättigter Verbindungen in Gegenwart von $Ni(0)$ enthaltenden Katalysatorsystemen sind an sich bekannt. Die erfindungsgemäßen Verfahren können diesen an sich bekannten Verfahren entsprechend durchgeführt werden.

30

Das bei einer solchen Hydrocyanierung als Produkt erhältliche Adipodinitril („ADN“) oder die durch Hydrierung von ADN erhältlichen Verbindungen 6-Aminocapronitril („ACN“) und Hexamthylendiamin („HMD“) können zur Herstellung von Polyamiden, insbesondere Nylon 6 und Nylon 6.6, eingesetzt werden.

35

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

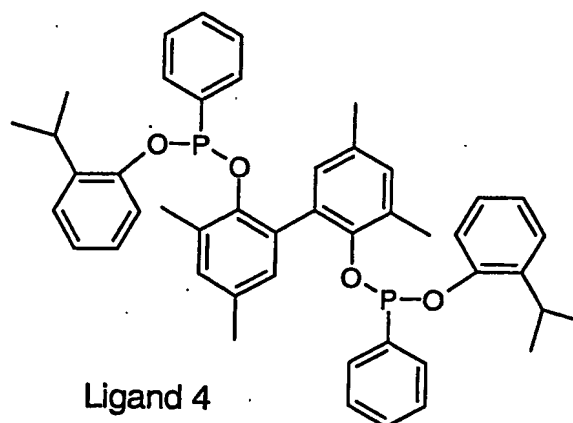
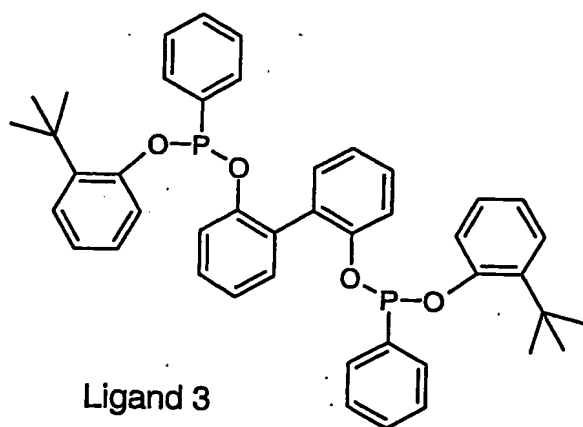
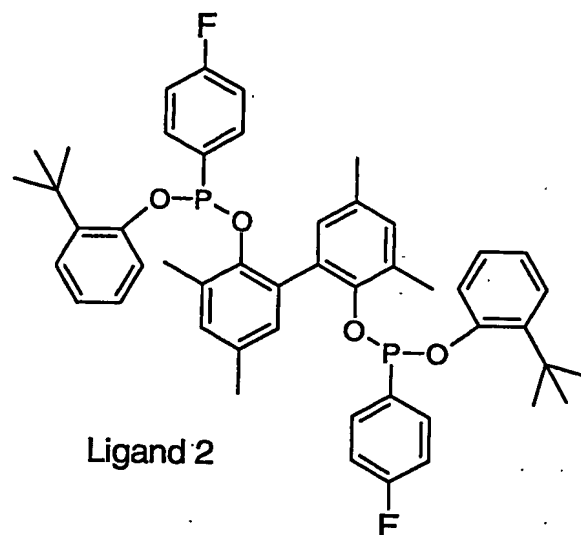
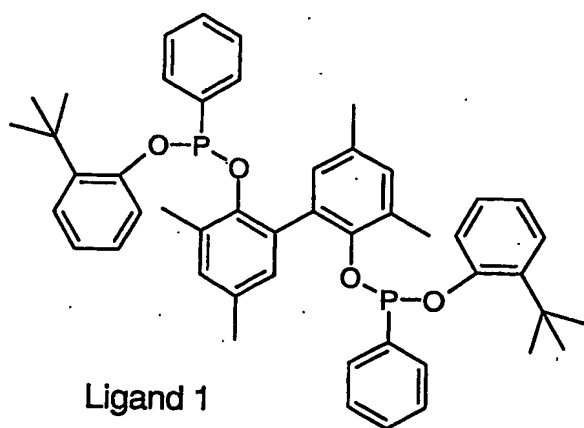
Beispiele

Alle Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

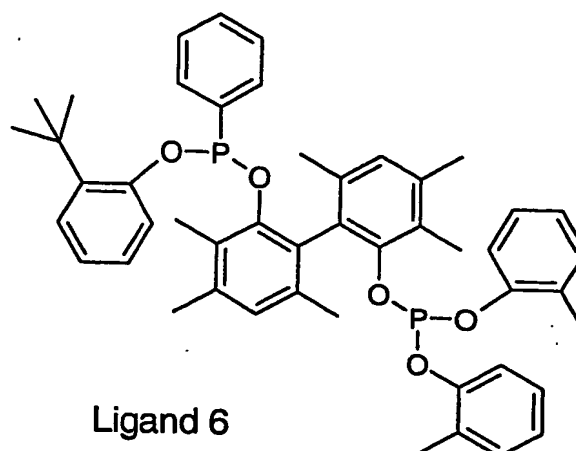
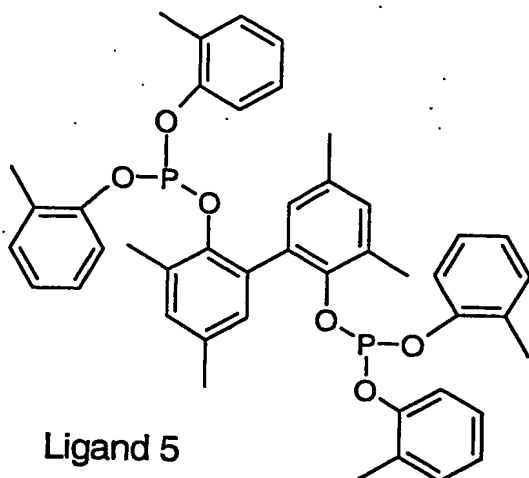
5

Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit)₅₋₇ („NTP“) entspricht einer Lösung aus 2,35 Gew.% Nickel(0) mit 19 Gew.% 3-Pentennitril („3PN“) und 78,65 Gew.% m-/p-Tolylphosphit mit einem m/p-Verhältnis von 2:1.

10 Als Liganden wurden eingesetzt:



14



Weiterhin bedeuten „ADN“ Adipodinitril, „4PN“ 4-Pentennitril und „Ni(COD)₂“ Ni(0)-bis-cyclooctadien-Komplex.

5

Hydrocyanierung von 3PN zu ADN

Beispiel 1 (Vergleich), (0,42 mmol Ni(0))

- 10 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 277 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 10 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

15

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
5,0	0,1	1,2	94,0

Beispiel 2 (Vergleich) (0,42 mmol Ni(0))

- 20 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Et₃Al zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 276 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 20 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

25

15

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
4,8	0,1	0,9	88,0

Beispiel 3 (Vergleich) (0,42 mmol Ni(0))

5 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 351 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 65 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichts-

10

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
2,1	2,0	35,8	94,8

Beispiel 4 (erfindungsgemäß) (0,47 mmol Ni(0))

15 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Et₃Al und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 303 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 140 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

20

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
0,9	3,1	64,0	95,5

Beispiel 5 (Vergleich): (0,47 mmol Ni(0))

25 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq. Ligand 1 und 1000 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 271 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 120 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichts-

30

16

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
1,7	3,3	50,9	94,0

Beispiel 6 (erfindungsgemäß) (0,47 mmol Ni(0))

5 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq. Ligand 1 und 1000 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Et₃Al und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 268 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 150 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

10

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
1,4	3,4	61,3	94,7

Beispiel 7 (Vergleich): (0,38 mmol Ni(0))

15 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. FeCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 319 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 60 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

20

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
2,5	2,5	31,8	92,6

Beispiel 8 (erfindungsgemäß) (0,38 mmol Ni(0))

25 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 0,35 Äq. Et₃Al und 1 Äq. FeCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 324 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 110 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

30

17

4PN	MGN	AND	ADN-Selektivität (%)
1,5	3,5	50,9	93,5

Beispiel 9 (Vergleich) (0,46 mmol Ni(0))

5 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq. Ligand 1 und 1000 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. FeCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 256 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 140 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichts-

10 prozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
1,3	3,9	61,1	94,0

Beispiel 10 (erfindungsgemäß) (0,4 mmol Ni(0))

15 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq. Ligand 1 und 1000 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 0,35 Äq. Et₃Al und 1 Äq. FeCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 300 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 150 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichts-

20 prozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
1,0	4,2	69,4	94,3

Beispiel 11 (Vergleich) (0,43 mmol Ni(0))

25 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 10 Äq. Al(O-s-Bu)₃ und 1 Äq. FeCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 294 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 15 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch

30 (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

18

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
1,6	0,1	0,2	-

Beispiel 12 (erfindungsgemäß) (0,42 mmol Ni(0))

5 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 0,5 Äq. Al(O-*s*-Bu)₃ und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 361 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 80 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

10

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
1,8	3,7	51,9	93,4

Beispiel 13 (erfindungsgemäß) (0,42 mmol Ni(0))

15 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Ti(O-Bu)₄ und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 296 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 100 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

20

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
2,1	3,2	48,6	93,8

Beispiel 14 (Vergleich): (0,3 mmol Ni(0))

25 1 Äq. NTP wurde mit 300 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 260 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Minuten wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

30

19

Min	4PN	ADN
1	2,6	3,7
2	3,0	7,1
3	3,3	9,8
4	3,3	12,1
5	3,1	15,5
10	2,6	27,2

Beispiel 15a (erfindungsgemäß) (0,3 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 300 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Et₃Al und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 260 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Minuten wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

Min	4PN	ADN
1	1,9	3,6
2	2,2	4,5
3	2,4	7,7
4	2,6	10,9
5	2,6	11,5
10	1,5	25,4

Beispiel 15b (erfindungsgemäß) (0,3 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 300 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Al(O-s-Bu)₃ und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 265 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Minuten wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

Min	4PN	ADN
1	2.7	3.2
2	3.1	5.2
3	3.3	7.8
4	3.4	9.6
5	3.3	11.9
10	2.5	23.9

Vergleichsübersicht

4PN-Gehalt [GC-Gewichtsprozent]			
	Beispiel 14	Beispiel 15a	Beispiel 15b
Zeit [min.]	Ohne Zusatz	Mit Et_3Al	Mit Al-tri-s-butylat
1	2.6	1.9	2.7
2	3	2.2	3.1
3	3.3	2.4	3.3
4	3.3	2.6	3.4
5	3.1	2.6	3.3
10	2.6	1.5	2.5

5

Die erfindungsgemäßen Zusätze zeigen also innerhalb der Messgenauigkeit keine Isomerisierungsaktivität im Sinne von US 4,874,884.

ADN-Gehalt [GC-Gewichtsprozent]			
	Beispiel 14	Beispiel 15a	Beispiel 15b
Zeit [min.]	Ohne Zusatz	Mit Et_3Al	Mit Al-tri-s-butylat
1	3.7	3.6	3.2
2	7.1	4.5	5.2
3	9.8	7.7	7.8
4	12.1	10.9	9.6
5	15.5	11.5	11.9
10	27.2	25.4	23.9

10

Die erfindungsgemäßen Zusätze zeigen also innerhalb der Messgenauigkeit keine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrocyanierung im Sinne von US 4,874,884.

Beispiel 16 (Vergleich) (0,29 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 2 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 314 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 50 Min. nimmt der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
1,8	1,5	25,0	94,4

Beispiel 17 (erfindungsgemäß): (0,29 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 2 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Et₃Al und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 340 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 135 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
0,5	3,1	70,8	95,8

Beispiel 18 (Vergleich) (0,43 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 3 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 297 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 65 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
2,2	3,2	27,0	89,4

22

Beispiel 19 (erfindungsgemäß) (0,43 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 3 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Et₃Al und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 335 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 160 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
0,6	8,5	70,8	89,3

Beispiel 20 (Vergleich): (0,22 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 4 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 272 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 30 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
3,0	1,6	3,3	66,8

Beispiel 21 (erfindungsgemäß) (0,23 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 4 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Et₃Al und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 298 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 100 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
2,5	4,3	41,0	90,5

23

Beispiel 22 (Vergleich) (0,4 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 3 Äq. Ligand 5 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 337 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 150 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
0,7	4,7	72,4	94,0

10

Beispiel 23 (erfindungsgemäß) (0,4 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 3 Äq. Ligand 5 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Al(O-s-Bu)₃ und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 299 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 195 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

15

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
0	4,9	90,9	94,7

20

Beispiel 24 (Vergleich): (0,4 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 3 Äq. Ligand 6 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 313 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 95 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

25

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
2,0	2,7	31,4	92,1

30

24

Beispiel 25 (erfindungsgemäß) (0,4 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 3 Äq. Ligand 6 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Al(O-s-Bu)₃ und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 303 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 130 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
0	4,1	74,6	94,8

Beispiel 26 (vergleich)

Es wurde wie in den Beispielen 14 verfahren mit dem Unterschied, dass am Anfang eine Mischung aus 30 Äqu. 4PN und 270 Äqu. 3PN eingesetzt wurde. Es wurde nach 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Minuten eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) der Gehalt an 4PN ermittelt zur Bestimmung der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrocyanierung zu ADN der erfindungsgemäßen Zusätze und dabei folgende Ergebnisse erhalten:

Min	4PN	ADN
1	3.4	4.1
2	3.4	5.7
3	3.3	7.4
4	3.4	10
5	3.4	12.1
10	3	24.5

Beispiel 27 (erfindungsgemäß)

Es wurde wie in den Beispielen 15 verfahren mit dem Unterschied, dass am Anfang eine Mischung aus 30 Äqu. 4PN und 270 Äqu. 3PN eingesetzt wurde. Es wurde nach 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Minuten eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) der Gehalt an 4PN ermittelt zur Bestimmung der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrocyanierung zu ADN der erfindungsgemäßen Zusätze und dabei folgende Ergebnisse erhalten:

Min	4PN	ADN
1	3.2	3.5
2	3.2	4.7
3	3.3	7.2
4	2.9	8.9
5	2.7	14.1
10	2.2	26.5

Vergleichsübersicht

4PN-Gehalt [GC-Gewichtsprozent]		
	Beispiel 26	Beispiel 27
Zeit [min.]	Ohne Zusatz	<u>Mit Et₃Al</u>
1	3.4	3.2
2	3.4	3.2
3	3.3	3.3
4	3.4	2.9
5	3.4	2.7
10	3	2.2

5

Die erfindungsgemäßen Zusätze zeigen also innerhalb der Messgenauigkeit keine Isomerisierungsaktivität im Sinne von US 4,874,884.

ADN-Gehalt [GC-Gewichtsprozent]		
	Beispiel 26	Beispiel 27
Zeit [min.]	Ohne Zusatz	<u>Mit Et₃Al</u>
1	4.1	3.5
2	5.7	4.7
3	7.4	7.2
4	10	8.9
5	12.1	14.1
10	24.5	26.5

- 10 Die erfindungsgemäßen Zusätze zeigen also innerhalb der Messgenauigkeit keine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrocyanierung im Sinne von US 4,874,884.

Als Katalysator für die Hydrocyanierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignetes System .

Zusammenfassung

5

Als Katalysator für die Hydrocyanierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignetes System, enthaltend

a) Ni(0)

10

b) Ni(0) als Ligand komplexierende, dreibindigen Phosphor enthaltende Verbindung,

c) eine Lewis-Säure

und

d) eine Verbindung der Formel $M R_n$

20 wobei

M: Al oder Ti

25

R: gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkoxyreste, wobei mehrere Alkoxyreste untereinander verbrückt sein können, zusätzlich im Falle von $M = Al$ R gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkylreste, wobei mehrere Alkylreste untereinander verbrückt sein können oder ein oder mehrere Alkylreste mit einem oder mehreren der oben genannten Alkoxyresten verbrückt sein können

30

n: Wertigkeit von M

darstellen,

35

sowie Verfahren zur Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung in Gegenwart eines solchen Systems.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.